**反应热**

1. 焓变和反应热

化学反应常常伴随着能量的变化，其中最显著的是化学能和热能的转化。当生成物和反应物的温度相同时，反应过程中的吸热和放热称为化学反应的**热效应**，其吸热和放热的值称为**反应热**。

化学反应热效应的机制解释如下：反应过程中，反应物原有化学键断裂，这个过程需要**吸收**能量，而形成生成物的新化学键时需要**释放**能量，而一般总有, 当, 即所吸收的能量大于释放的能量时（或者说：反应物的化学键总键能大于生成物化学键的总键能时），反应宏观表现为吸热；当, 即所吸收的能量小于释放的能量时（或者说：反应物的化学键总键能小于生成物化学键的总键能时），反应宏观表现为放热。

从反应前后反应物总能量的变化看，当反应吸热时，生成物的能量要高于反应物；而当反应放热时，生成物的能量则低于反应物。在整个反应过程中，反应物和环境的能量是守恒的。我们把物质所具有的能量用**焓**来描述，而生成物和反应物的焓之差称为反应的**焓变**. 因此反应吸热时的焓变, 放热时的焓变. 焓与反应物、生成物之间的温度和压强有关，在一个**等压过程**中，**反应热等于焓变**。

值得注意的是，反应是吸热还是放热和反应是否需要加热是无关的，并不能说放热反应就一定不需要加热，这取决于反应所需要的温度和放热反应所释放的热量之间的关系：当外界给一个初始温度使得放热反应开始以后，如果反应自身所释放的热量足以使反应继续下去，那么反应过程就不再需要加热，例如**煤的燃烧**（及其许多燃烧反应），一旦加热使煤燃烧起来就可以继续燃烧下去。

2. 常见反应的热量变化

常见的放热反应包括：

①燃烧反应。燃烧是剧烈的发光发热的氧化还原，必然是放热的。

②酸碱中和反应 由于这类反应非常广泛，因此对其热效应已经给了一个新的概念，称为中和热（详见下面的第6节）。

③**大多数化合**反应（之所以大多数化合反应放热是因为化合形成的**新键**要更多一些，因此更倾向于放热），例如生石灰和水的反应： 正因为该反应的放热属性俗名中才会认为这是用水“煮”生石灰变成“熟石灰”的过程；以及浓硫酸稀释时和水化合生成水合硫酸分子而释放大量热量, 注意到这里就纯粹只有新键的形成而不存在旧键的断裂了，因而释放的热量是非常多的. 类似地所有**形成水合物**的过程都是要放热的，而相反的，水合物失去结晶水的**风化**过程则是吸热的（风化过程中，附着在晶体表面的水蒸发到空气中成为水蒸气同样也是吸热过程，这样看来，风化和蒸发是一致连续的）

但并不是所有的化合反应都是放热的，例如碳元素的归中： 这是一个**吸热**反应，需要外界高温持续提供热源才能够不断进行。

④**铝热**反应。铝热是非常典型的放热反应。其产生的热量能够熔化铁成为液态的铁水： 反应需要点燃镁条作为反应热源+氯酸钾作为供氧剂。

⑤金属和酸、水的反应。

吸热反应的类型特征则没有那么明显，常见的有

①水解反应（水解反应是酸碱中和的逆反应）。例如铵根的水解：

因此铵盐溶于水时吸热。

②**大多数分解**反应（断开的旧键要更多一些，因此更倾向于吸热），例如碳酸钙的高温分解 该反应需要持续高温。

另外还有三个置换反应反应也是吸热的（但置换反应没有吸放热方面的特别特点）：

制水煤气：

氢气还原氧化铜：

氯化铵和氢氧化钡晶体的反应：

以及上面提到的碳的归中，这是一个化合：

3. 热化学方程式的书写

热化学方程式需要在普通方程式的基础上加上三处：第一是必须标明反应有关物质的**聚集状态**，固态(s), 液态(l), 气态(g), 水溶液(aq). 这是因为物态的变化会导致能量的改变，另外，如果单质有多种同素异形体，则除了状态以外还需要写出参加反应的同素异形体的形式，例如石墨参与的水煤气反应：

第二是需要标明反应的温度和压强，不过对于常温常压下进行的反应可以不标明。第三是需要在反应后标上**焓变**, 这里的焓变是指**每摩尔反应**的焓变，这是什么意思呢？

例如上面的反应，所谓的“每摩尔反应”是指发生一次"到"的转化，而不是1mol的或者.

这就意味着如果我们调整反应的化学计量数，那么反应的焓变也会随之发生线性变化：

另外还有两点不同：热化学方程式一般**不写反应条件**（因为上面第二点已经写了温度和压强就没有必要再写条件了），不写**气标**和**沉淀**符号（这是因为上面第一点已经写了物态）；另外热化学方程式允许化学计量数是分数，而普通方程式的计量数必须是整数（这是因为热化学方程式中的化学计量数必须以摩尔来理解，因而可以是分数，而普通方程式要求既能够以摩尔理解，又可以以参加反应的微粒个数来理解，而微粒个数不可能是分数个）

4. 盖斯定律

化学反应的焓变只与反应体系的始态（各反应物）和终态（各生成物）有关，和反应的途径无关，不论化学反应是一步完成还是分几步完成，其反应热始终是相同的。这称为**盖斯定律**。

利用盖斯定律，我们可以通过计算的方式来得到某些不容易直接测量的反应热：这些反应或进行的很慢，或不容易直接发生，或反应的产物不纯，副反应多，这些都给测定反应热造成了困难。这时盖斯定律就是一条间接的计算路线。

例如，对于碳的不完全燃烧：

碳的燃烧即使在不充足时也会有少量的生成，因此无法直接测定其反应热。但我们却很容易测定这两个反应的反应热（碳的完全燃烧和一氧化碳的燃烧）：

由于, 因此我们有

5. 燃烧热

纯物质**完全燃烧**生成稳定的氧化物时所放出的热量称为该物质的**燃烧热**，单位和反应热一致，为. 在（常温常压）条件下所测定的燃烧热称为**标准燃烧热**（注意到此时生成物中的水一定处于液态）。在书写表示燃烧热的热化学方程式时，需要将燃烧的物质的化学计量数固定为1.

在完全燃烧时，各个元素所转化成的稳定氧化物形态是：

值得注意的是燃烧过程中不可能出现, 氧气没有能力直接将硫元素氧化到+6价.

热值

值得注意的是燃烧热和**热值**概念的不同，热值被定义为**单位质量**的燃料燃烧所释放的热量，单位是, 显然，知道了摩尔质量以后，燃烧热很容易和热值相互转换。

燃烧热的具体理解

我们来看一下物质的燃烧热的大小在实践中意味着什么，以碳的完全燃烧为例，其燃烧热约为, 这说明碳完全燃烧可以产生的热量，注意到水的比热容为, 因此的热量转化完全的话，差不多就足以使得的水从烧开了。

不同物质的燃烧热

下面我们来考察一下一些常见物质的燃烧热（注意：以下都只讨论**绝对值**，如果加上负号则相反），以及从中可以得到哪些有趣的结论。

先来看碳的两种同素异形体：金刚石和石墨。实验告诉我们，金刚石的燃烧热**稍高**于石墨（高），注意到等物质的量二者完全燃烧均生成等量的二氧化碳，因此金刚石的焓要高于石墨，由于能量越低越稳定，因此**石墨更稳定**。当需要将二者进行转化时，石墨转金刚石要吸热，而金刚石转石墨则放热。一般我们在写碳的燃烧方程时都是用石墨的燃烧热（例如上面盖斯定律中的例子，毕竟很少有人会闲着把金刚石拿去烧（逃））。

接下来我们来考察一下有机物衍生过程中的燃烧热变化规律：对于烷烃，显然随着碳数/分子量的增大，从甲烷900、乙烷1600、丙烷2200...燃烧热不断增大；当烷烃衍生为对应的一元醇时，燃烧热减小，例如甲烷900→甲醇700, 乙烷1600→乙醇1400, 可以想象，当分子中的羟基数量进一步增多时，燃烧热将会进一步减小。

一种不太靠谱的有机物燃烧热估计方法：将有机物拆成的简单代数和，然后计算它们独立存在时的燃烧热之和（某种意义上利用了盖斯定律的思想）。例如对于. 对于苯, 和真实值3267十分接近。

值得注意的是这种经验公式在对运算结果进行合理性判定时是十分重要的。

6. 中和热

在**稀溶液**中（），酸和碱发生中和反应生成时所释放的热量称为中和热。

请注意中和热完全仅仅是指酸碱中和这一过程的反应热，其他在混合过程中所产生的热效应（例如溶解热、离子的生成热、生成其他产物的释放热）都不计算在中和热中，即完全是指下述结合过程所释放出来的热：

上述的数值是通过强酸和强碱的中和测定出来的。如果是有弱酸、弱碱参与的中和反应，则其测定值会偏低，这是因为弱酸、弱碱在反应时会**继续电离**，而电离时需要吸热。

中和热的测定实验

溶液中的反应热可以通过**量热计**进行测定（这里以中和热为例来说明测定的一般过程和计算原理），量热计由内外两个筒组成，外筒的外壁上覆盖有保温层，盖子上有温度计和搅拌器（高端一点的可以是电驱动的）伸入内筒的溶液中。而高中教材中使用的是利用一大一小两个烧杯制成的**简易量热计**，并且在大烧杯中装满碎泡沫塑料来起到类似保温层的效果，在盖子上同样需要装上**温度计**和**环形玻璃搅拌棒**。

 测定的试剂使用的是稀盐酸和, 注意到两个方面：第一，使碱稍稍过量，目的在于保证盐酸能够完全被中和，减小反应误差；第二，使用的都是的稀溶液，是为了减小**溶解热**对测定结果的影响。

实验步骤：用量筒量取盐酸和以后，分别测定二者的温度和并取其算术平均作为溶液的**初始温度**。接着将盐酸倒入简易量热计，然后再迅速倒入, 并**立即**盖上烧杯盖，用环形玻璃搅拌棒不断搅拌，观察温度计的温度变化，并记录反应体系的**最高温度**，计算出最高温度和起始温度的温度差.

注意到这是定量实验，因此需要重复以上步骤取的平均值.

计算时，近似认为酸碱溶液的**密度**、**比热容**均和水相同，忽略实验装置的热吸收，则有

误差分析：一般测定所放出的热量都会偏小（注意这里仍然是指**绝对值**，如果说则是“偏大”），这是由于必然存在的热损失导致的。另一方面，如果不使用盐酸和氢氧化钠溶液，而是使用弱酸、弱碱，如醋酸和氨水，则放热会更小，这是因为电离吸热（上面已经提到）；而如果使用硫酸和则放热会更多，这是因为除了中和热以外，二者形成的沉淀也会放热。

**化学平衡**

1. 化学反应速率

化学反应速率是用来衡量化学反应进行快慢的物理量. 单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加（常用物质的量浓度）称为（以该物质表示的）**化学反应速率**，单位一般是或. 例如在下述反应中

以A和C为例，我们有

因此以不同物质代表的反应速率并不一定相同. 注意到由于固体和纯液体没有浓度的概念，因此一般不用固体和纯液体来表示化学反应速率.

用以上方法求出的速率是在时间内反应的平均速率，在时可以得到反应在某一时刻的瞬时速率.

容易证明，物质所代表的反应速率和化学计量数成正比，也就是说

2. 影响化学反应速率的因素